

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-54699

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月29日

C 30 B 27/02

7417-4G

発明の数 1

C 30 B 15/20

7417-4G

審査請求 未請求

29/40

7417-4G

H 01 L 21/02

6679-5F

(全 3 頁)

⑭ 単結晶の製造方法

川崎市幸区小向東芝町1東京芝

浦電気株式会社総合研究所内

⑮ 特 願 昭57-164020

⑯ 発 明 者 松村 慎夫

⑰ 出 願 昭57(1982)9月22日

川崎市幸区小向東芝町1東京芝

浦電気株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 国分義弘

⑲ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区小向東芝町1東京芝

川崎市幸区堀川町72番地

浦電気株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 三上等

㉑ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ルツボ内に高分解圧化合物を構成する原料元素を入れ、この原料上を不活性液体で覆い、この上から不活性ガスで加圧した状態で前記のルツボの温度を上昇させて前記原料元素を反応させることにより前記の高分解圧化合物の原料液体を作成し、それに引き続き連続して前記原料液体に種子結晶を接触させ、この種子結晶を引上げて単結晶を製造する間、前記高分解圧化合物の原料液体成分の濃度を検知する手段を有し、かつ前記濃度検知手段で検知した値に基づいて、原料の合成および反応のための加熱電力を制御することを特徴とする単結晶の製造方法。
- (2) 高分解圧化合物の原料液体成分の濃度検知手段として結晶溶解槽内に温度測定器を設け、前記温度測定器で検知した温度から原料成分の濃度を求めることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の単結晶の製造方法。

- (3) 高分解圧化合物の原料液体として、あらかじめ合成された前記の高分解圧化合物原料をルツボ内に入れ溶解させたものを用いる前記特許請求の範囲第2項記載の単結晶の製造方法。
- (4) 高分解圧化合物が GaAs, InP, GaP である前記特許請求の範囲第2項記載の単結晶の製造方法。

3. 発明の簡単な説明

〔発明が属する技術分野〕

本発明は高い分解圧を有する化合物の単結晶を製造する方法に関する。

〔従来技術とその問題点〕

GaAs, InP, GaP などの高分解圧化合物の単結晶の製造方法の一つとして、液体カプセル引上げ法が知られている。この方法は化合物の原料液体の表面を B_2O_3 などの不活性液体で覆い、さきから化合物の分解圧以上の不活性ガスで加圧しながら単結晶の引上げを行うものである。また、最近、高純度結晶の製造の観点から、出発原料として高分解圧化合物ではなく、前記高分解圧化合物を構成する元素を用いて化合物の

特開59-54699(2)

合成と単結晶の引上げを連続して行う、いわゆる直接合成引上げ法が注目されている。

ところで、化合物の合成および原料融液を作るべく温度を上昇させていくと B_2O_3 などのカプセル材が完全に溶けず、出発原料が十分カプセル材に被覆されていない温度領域では出発原料中の揮発性成分の蒸発が起こる。また、出発原料が十分被覆されたあとでも、温度の不均一によって過加熱が生じたりするとやはり揮発性成分の蒸発が起こる。このため、得られる原料融液の組成は大きく変化し、再現性良く一定組成の原料融液を得ることが困難しい。このことは引上げられた単結晶の品質にも影響を及ぼし、特性のそろった単結晶を再現性良く製造することを難しくしている。

〔発明の目的〕

本発明はこのような問題を除去するために考えられたもので、高分解圧化合物の単結晶を、組成を再現性良く制御して製造する方法を提供するものである。

図2を参照するサブ図2'の外周の加熱ヒータ5の温度制御によりGnAs化合物さらにGnAs融液となる。そしてこのGnAs融液の上は、 B_2O_3 の融解物4で覆われている。このように構成された装置において B_2O_3 融解物4を介して図1の装置7に取付けられた単結晶6をGnAs融液3に浸漬させ内気圧をしながら矢印方向に引上げることによってGnAs単結晶が製造される。なお高圧容器1内は不活性ガスが B_2O_3 融解物4上を8気圧以上に加圧するように押入されている。この方法において高圧容器1内に揮発性成分の蒸発量を制御するためには蒸発測定器9を設けてある。蒸発測定器の方式としては水晶振動子法あるいは風速抵抗法などであっても良い。揮発性成分の蒸発量を蒸発測定器9で検出したうち、これからの信号を微分装置10で微分して蒸発時の瞬間変化量を示す信号とされる。この信号は加熱温度制御回路11に入力されるようになっていて、加熱回路12により加熱ヒータ5に供給される電力にフィードバックするようになっている。

〔発明の概要〕

本発明は上記の目的を達成するため、原料の合成および融解に当って、揮発性成分の蒸発量を検知する手段を設け、これによって検知した値に基づいて、原料の合成および融解のための加熱電力を制御して単結晶を製造する方法である。

〔発明の効果〕

本発明は高分解圧化合物単結晶の引上げにおいて、原料からの揮発性成分の蒸発を制御して単結晶の製造を行うため、原料融液の組成変動が少なくなり、特性のそろった単結晶が再現性良く製造でき、その工業上の効果は大きい。

〔発明の実施例〕

以下本発明を直接合成引上げ法で半絶縁性GnAs単結晶を作成するときの実施例をもとに説明する。このGnAs単結晶を作成するとき第1図に示すような製造装置を用いている。すなわち高圧容器1内にある図2を設け、このルツボ2内に出発原料であるGaとAsおよび B_2O_3 からなるカプセル材を入れる。このGaとAsはルツ

ここで、第1図に示した装置により揮発性成分の蒸発量を制御する動作について第2図により説明する。GnAsの合成それに引続いてGnAs融液を得るため温度を上昇させていくと揮発性成分の蒸発が生じるが、蒸発量の変動を示す信号の大きさにより昇温速度を小さくしたり、場合によっては温度をステップ状に低下させることにより蒸発を抑える。この温度プログラムと蒸発量の変動を示す信号の対応関係を第2図に示してある。

このような方法により揮発性成分の蒸発量は再現性良く1%以下に抑えられ、インゴット全体が半絶縁性である結晶が再現性良く得られた。一方、本発明のような蒸発量の制御を行わない場合には、蒸発量は5~10%と多くかつ再現性に乏しいうえ、インゴット全体が半絶縁性とはならず必ず低抵抗領域が存在した。

なお、本発明の方法の説明にあたっては、特にGnAs単結晶を直接合成引上げを例にとって説明したが、出発原料としてあらかじめ合成さ

特開昭59-54699(3)

れた多結晶を用いる場合およびInPやGaPなど他のどんな高分解圧化合物の結晶の引上げ法に適用できることはもちろんである。

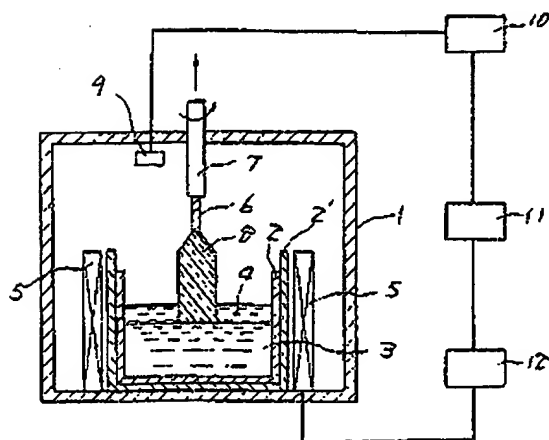
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の単結晶の製造方法を説明するための製造装置の断面図、第2図は本発明の製造方法を説明するための制御成分の温度量と加熱温度プログラムの関係を示す図である。

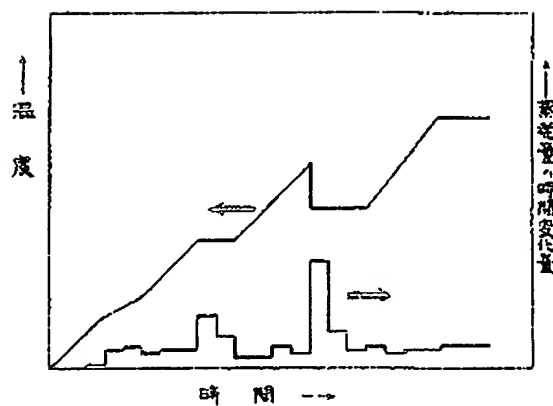
図において、1は高圧容器、2はカッポ、2'はサセクタ、3はGaAs融液、4はB₂O₃融液、5はヒータ、6は種結晶、7は同板析具、8はGaAs単結晶、9は膜厚測定器、10は微分検出、11は加熱速度制御回路、12は加熱装置である。

代理人 弁理士 岡 近 賀 信(ほか1名)

第 1 図



第 2 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-054699

(43)Date of publication of application : 29.03.1984

(51)Int.Cl.

C30B 27/02
// C30B 15/20
C30B 29/40
H01L 21/02

(21)Application number : 57-164020 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

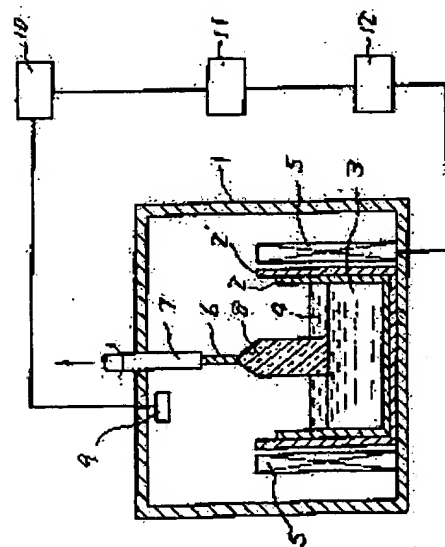
(22)Date of filing : 22.09.1982 (72)Inventor : KOKUBU
YOSHIHIRO
MIKAMI HITOSHI
MATSUMURA
SADAO

(54) PREPARATION OF SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the fluctuation in the composition of molten raw liquid, and to prepare single crystals having uniform characteristics in high reproducibility, by growing a single crystal controlling the evaporation of volatile components from a compound having high decomposition pressure.

CONSTITUTION: A molten GaAs 3 is



obtained by putting Ga and As as raw materials and B₂O₃ as encapsulating material into the crucible 2, and heating the crucible with the external heater 5 under controlled temperature. The seed crystal 6 attached to the rotary jig 7 is made to contact with the molten liquid 3 covered with the molten B₂O₃, and is pulled up under rotation to obtain the desired single crystal 8. The pressure vessel 1 is pressurized with an inert gas at ≥ 3 atm. In the above apparatus, the evaporated amount of the volatile component is detected by the film thickness detector 9, the signal is converted to the variation of the amount with time by the differentiator 10, and the signal from the differentiator is fed back through the heater-controlling circuit 11 and the heating device 12 to the electrical power supplied to the heater 5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against]

examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Copyright (C); 2000 Japan Patent Office